

**ADHESIVE DRESSING**

**Publication number:** JP4272765

**Publication date:** 1992-09-29

**Inventor:** KOIDE MIKIO; ONISHI MASATO

**Applicant:** TERUMO CORP

**Classification:**

**- International:** **A61F13/00; A61F13/02; A61L2/16; A61L15/44; A61L15/58; A61F13/00; A61F13/02; A61L2/16; A61L15/16; (IPC1-7): A61F13/00; A61F13/02; A61L2/16; A61L15/44; A61L15/58**

**- European:**

**Application number:** JP19910032879 19910227

**Priority number(s):** JP19910032879 19910227

**Report a data error here**

**Abstract of JP4272765**

**PURPOSE:**To provide the adhesive dressing which allows the permeation of air and steam but prevents the infiltration of water and infection with bacteria. **CONSTITUTION:**The above-mentioned purposes are achieved by the adhesive dressing which is formed by graft polymerizing a hydrophilic monomer with the film of a thermoplastic polyurethane elastomer to form a hydrophilic polymer film, laminating an adhesive layer on the side formed with this hydrophilic polymer film and applying a metal having an antimicrobial property thereto.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-272765

(43) 公開日 平成4年(1992)9月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 15/58				
A 6 1 F 13/00	3 0 5	7108-4C		
13/02	3 1 0 D	7108-4C		
		7108-4C	A 6 1 L 15/06	
		7108-4C	15/03	

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-32879

(22) 出願日 平成3年(1991)2月27日

(71) 出願人 000109543

テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

(72) 発明者 小出 幹夫

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

テルモ株式会社内

(72) 発明者 大西 誠人

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

テルモ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 接着性ドレッシング

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、空気や水蒸気は透過するが、水の侵入や細菌による感染を防止することができる外科用に好適な接着性ドレッシングを提供することにある。

【構成】 熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜に親水性モノマーをグラフト重合させて親水性ポリマーの膜を形成し、該親水性ポリマー膜を形成した側の面に接着剤層を積層し、これに抗菌性のある金属を付与したことを特徴とする接着性ドレッシングによって上記目的を達成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜に親水性モノマーをグラフト重合させて親水性ポリマーの膜を形成し、該親水性ポリマー層を形成した側の面に接着剤層を積層してなることを特徴とする接着性ドレッシング。

【請求項2】形成した親水性ポリマーがアルコキシアリルアクリレートホモポリマーまたはコポリマー、あるいはアルキルアクリルアミドホモポリマーまたはコポリマーである請求項1に記載の接着性ドレッシング。

【請求項3】アルコキシアリルアクリレートがメトキシエチルアクリレートで、アルキルアクリルアミドがジメチルアクリルアミドである請求項2に記載の接着性ドレッシング。

【請求項4】接着剤層が一液熱架橋型のアクリル系接着剤である請求項1に記載の接着性ドレッシング。

【請求項5】熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜に親水性モノマーをグラフト重合させて親水性ポリマーの膜を形成し、該親水性ポリマー層を形成した側の面に接着剤層を積層し、得られる積層体の少なくとも一方の面に抗菌性の有る金属である銀、銅または亜鉛を蒸着して抗菌性をもたせてなる請求項1～4のいずれか一つに記載の接着性ドレッシング。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、接着性ドレッシングに関するものである。詳しく述べると、親水性処理した熱可塑性エラストマーの膜と低刺激性粘着剤とからなり、空気や水蒸気は透過するが、水の侵入や細菌による感染を防止することができる外科用に好適なドレッシングに関する。

【0002】

【従来の技術】手術後の縫合部や傷の手当等に使用する創傷ドレッシング材は、簡単に操作することができ、貼った後でも手や足の関節などの屈伸が容易であり、患者が入浴したり、シャワーを浴びたりする場合に交換する必要がなく、傷口への細菌感染を防止することが必要である。

【0003】従来は、ガーゼ、脱脂綿が用いられていたが、滲出液を速やかに吸収するため、創傷面が脱水状態になり乾燥してしまい、その結果痂皮ができる。この際にガーゼ等が創面に固着して離れにくくなり、剥がす際に出血を伴い患者に苦痛を与えてしまう。また滲出液がガーゼ等を通して表面に出てくると、細菌が傷に侵入し感染する可能性が高くなる等の欠点があった。

【0004】これに代るものとして、吸湿性パッドと非粘着性フィルムからなるスポンジ状パッドと防水性絆創膏を組合せたドレッシング（Airstrip（登録商標）、Smith & Nephew Limited）や高水蒸気透過性を有するポリウレタンフィルムと接着材

層からなる接着性ドレッシング（Op-Site（登録商標）、Smith & Nephew Limited；Bioclusive（登録商標）、Johnson & Johnson；Tegoderm（登録商標）、3M）等が市販されており、一応の効果を修めている。

【0005】一方、特開昭58-155854号公報に見られるように、多孔質膜フィルムからなる創傷被覆材があるが、手術後の縫合部や関節部等の傷口に用いた場合、粘着部分が存在しないため、皮膚との密着性に問題があり細菌感染することが予想される。

【0006】また、創傷面や傷口の縫合部では感染が起こりやすいため、抗菌剤を含有したクリーム基剤を使用して感染防止を行なっている。しかし、抗菌剤をガーゼに塗り込んだ場合、滲出液とともにガーゼ包帯に約57%が染込み、創面に約21%しか到達しない。またクリーム基剤では毎日のように創面に塗り込む等操作上面倒である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のような点から、一般に接着性ドレッシングとしては、（1）操作性が良いこと、（2）使用時まで滅菌されていること、（3）接着が可能であること、（4）通気性が良いこと、（5）細菌による感染を防止すること等の要件を満たすことが望まれるが、未だ、これらの要件を満たすドレッシングは得られていないのが現状である。

【0008】したがって、本発明の目的は、新規な接着性ドレッシングを提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、空気や水蒸気は透過するが、水の侵入や細菌による感染を防止することができる外科用に好適な接着性ドレッシングを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜に親水性モノマーをグラフト重合させて親水性ポリマーの膜を形成し、該親水性ポリマー膜を形成した側の面に接着剤層を積層してなることを特徴とする接着性ドレッシングによって達成される。

【0011】本発明はまた、形成した親水性ポリマーがアルコキシアリルアクリレートホモポリマーまたはコポリマー、あるいはアルキルアクリルアミドホモポリマーまたはコポリマーで、好ましくはアルコキシアリルアクリレートがメトキシエチルアクリレートで、アルキルアクリルアミドがジメチルアクリルアミドである接着性ドレッシングである。本発明はさらに、上記接着性ドレッシングの接着剤層が一液熱架橋型のアクリル系接着剤である。

【0012】上記目的は、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜に親水性モノマーをグラフト重合させて親水性ポリマーの膜を形成し、該親水性ポリマー膜を形成した側の面に接着剤層を積層し、得られる積層体の少なく

とも一方の面に抗菌性の有る金属である金属が銀、銅または亜鉛を蒸着して抗菌性をもたせた接着性ドレッシングによって達成される。

【0013】

【作用】本発明の接着性ドレッシングは、上記のように熱可塑性エラストマーの膜に親水性基を化学的に結合させ、これに低刺激性の粘着剤層を積層し、さらに抗菌性のある金属を蒸着することにより、創面によく密着して傷口への感染を防止することができる。

【0014】本発明に用いられる熱可塑性エラストマーは、いかなるものであっても良いが、熱可塑性エラストマーとして知られているものは、スチレン-ジエン熱可塑性ブロック共重合体、熱可塑性ポリエステル-エーテル共重合体、熱可塑性ポリウレタンエラストマー等があり、好ましくは、熱可塑性ポリウレタンエラストマーである。熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、ハードセグメントとしてのジイソシアナートは、例えば、エチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、ジメチル-ジフェニルメタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアナート等で、熱可塑性ポリウレタンエラストマーには、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアナートが好ましく用いられ、ソフトセグメントとしてのポリオール、例えば、ポリアルキレンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクタム、ポリカーボナート等と、さらに鎖延長剤となるエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、およびブタンジオール等よりなるセグメント化ポリウレタンであり、ごく一般的に用いられているものでよく特に限定するものではないが、医療用として用いられている熱可塑性ポリウレタンエラストマーの成分としてのポリオールは、好ましくは、ポリエーテルポリオールである。

【0015】一般に医療用に用いられている熱可塑性ポリウレタンエラストマーは高い水蒸気透過性を得るためソフトセグメントとなるポリオールに親水性のポリオールを用いているが、本発明に用いる熱可塑性ポリウレタンエラストマーは特に高い水蒸気透過性を有している必要はない。

【0016】本発明においては、該膜に高い水蒸気透過性を与えるため、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜に親水性モノマーを化学的に結合させることにより熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜に親水性ポリマーの膜を形成することにより解決している。

【0017】本発明で用いられる親水性モノマーとしては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシア

ート、メエキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキルアクリレート、エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド等のジアルキル（メタ）アクリルアミド、ビニルシラン、ビニルピリジン等であり、形成される膜はこれらのモノマーの単重合体および共重合体であるポリマーであり、好ましくは、グラフト重合が容易で、しかも生体適応性が良好な点から、アルコキシアルキルアクリレートおよび/またはアルキルアクリルアミドのモノマーのポリマーである。

【0018】そしてこの親水性モノマーを熱可塑性ポリウレタンエラストマーに化学的に結合する方法としては、化学的グラフト法、放射線グラフト法またはグロー放電グラフト法等があり、本発明においては、グロー放電グラフト法の一つであるプラズマ開始表面グラフト法が好ましく用いられる。

【0019】プラズマ開始表面グラフト重合は、アルゴン、窒素、空気、水素等の雰囲気中で、0.01~0.5 torr、好ましくは0.1~0.2 torrの圧力下にプラズマを1~300秒間、好ましくは5~20秒間照射し、その時同時にあるいはその後、前記親水性モノマーをガス状または液状で供給し、15~50℃、好ましくは20~25℃の温度で1~200分間、好ましくは2~20分間反応に供することにより行なわれる。

【0020】本発明に用いる接着剤としては、医療用として一般的にはアクリル酸、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル共重合体が用いられるが、特に本発明においては、基剤である熱可塑性ポリウレタンエラストマーの膜との接着性が良く使用中、熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜から剥がれることなく、また皮膚に直接接触させて用いることから皮膚に悪影響を及ぼすことなく、さらに使用が終りまたは交換する際、皮膚から容易に剥がれること等の必要性から一液熱架橋型のアクリル系接着剤が好ましい。なお、接着剤層の厚みは5~50 μm、好ましくは10~20 μmである。

【0021】本発明に用いられる金属としては、銀、銅または亜鉛等であるが、抗菌性の点から銀が好ましい。膜表面に存在させる金属は、2種類以上であっても良いし、また、酸化銀（1価）、酸化銀（2価）、酸化銅（1価）、酸化銅（2価）、酸化亜鉛、酸化鉄亜鉛、酸化鉄銅等の酸化物、塩化銀、塩化銅（1価）、塩化亜鉛、臭化銀、臭化銅（1価）、ヨウ化銀、ヨウ化銅（2価）等のハロゲン化物等の状態であっても良い。なお、

これら金属を該膜に存在させる方法としては、スパッタリング法、イオンビーム法、真空蒸着等があり、好ましくは、真空蒸着を用い、真空度は $10^{-2} \sim 10^{-6}$  torrで、好ましくは、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$  torrであり、蒸着時間は、0.5秒～10分間で、好ましくは、2～50秒間である。

【0022】存在させる金属の量については、特に限定されないが、コスト面あるいは溶出金属による2次汚染等の点から、膜表面のX線光電子スペクトルによる金属原子/炭素原子比が0.02～5.0の範囲内にあるものが良く、さらに好ましくは、0.1～2.0である。金属原子/炭素原子比が5.0を越えると、膜表面での金属存在比が過剰となり、抗菌性を有するものの、孔径が、付着した金属により縮小化して、膜本来の水蒸気透過性失われてしまう。また、過剰に金属が付着してこの金属が薄膜化してしまうと、孔が閉塞されたり、金属層が衝撃等で剥離するばかりか、非経済的である。逆に金属原子/炭素原子比が0.02以下であると、安定した抗菌性が失われる虞がある。

【0023】本発明の接着性ドレッシングは例えば次のようにして製造される。

【0024】まず、溶媒、例えばテトラヒドロフランとジメチルホルムアルデヒドの混合溶液に熱可塑性エラストマー、例えば熱可塑性ポリウレタンエラストマーを溶解させて、熱可塑性エラストマー溶液、例えばポリウレタン溶液を得る。次いで、このポリウレタン溶液を離型紙、例えばシリコン系の剥離紙上に、精密層状化工具（アプリケーション）を用いて、一様な厚さで層状化する。塗布した後、室温で放置し、さらに60～100℃の乾燥機に移し、そこで1～10時間、好ましくは2～4時間硬化させ、熱可塑性エラストマー膜、例えばポリウレタン膜を得る。乾燥後の膜厚は特に限定されないが、好ましくは10～200μm、特に30～50μmである。該膜に親水性モノマー、例えばメトキシエチルアクリレートをプラズマ開始表面グラフト重合し、親水性を付与した熱可塑性エラストマー膜、例えばポリウレタンエラストマー膜を得ることができる。

【0025】

【実施例】つぎに実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0026】実施例1

テトラヒドロフラン（THF）114gとジメチルホルムアルデヒド（DMF）6gの混合溶液（THF/DMF 95/5）にウレタン樹脂（レザーミンP-2045R、大日精化株式会社製）を溶解させ、20重量%ポリウレタン溶液を得た。この20重量%ポリウレタン溶液をシリコン系の剥離紙上に、精密層状化工具（アプリケーション）を用いて、一様な厚さで層状化した。塗布した後、室温で15分放置し、さらに100℃の乾燥機に移し、そこで2～3時間硬化させた。なお、ポリウレ

タン溶液の濃度が20重量%で、アプリケーションの目盛りを10に設定すると乾燥後には、ポリウレタン膜の膜厚は約30μmであった。

【0027】この膜にメトキシエチルアクリレートをプラズマ開始表面グラフト重合する。まず、アルゴンの雰囲気中で、0.1～0.2 torrまで減圧しプラズマを10～15秒間照射し、その時同時に、メトキシエチルアクリレートをガス状で供給し、25℃の温度で30分間反応させた。

【0028】これによりグラフト率18%のポリウレタンエラストマー膜を得た。

【0029】次いでこの膜のポリメトキシエチルアクリレート膜側の面に一液熱架橋型のアクリル系接着剤（AV-6100、昭和高分子株式会社製）を精密層状化工具（アプリケーション）を用いて塗布し、厚さ20μmの接着剤層を形成し、接着性ドレッシングを得た。

#### 【0030】実施例2

まず実施例1と同様の方法により厚さ30μmのポリウレタン膜を得た。この膜にジメチルアクリルアミドをプラズマ開始表面グラフト重合する。まず、アルゴンの雰囲気中で、0.1～0.2 torrまで減圧しプラズマを10～15秒間照射し、その後、ジメチルアクリルアミドをガス状で供給し、25℃の温度で5分間反応させた。

【0031】これによりグラフト率16%のポリウレタンエラストマー膜を得た。

【0032】次いでこの膜のポリジメチルアクリルアミド膜側の面に一液熱架橋型のアクリル系接着剤（AV-6100、昭和高分子株式会社製）を精密層状化工具（アプリケーション）を用いて塗布し、厚さ20μmの接着剤層を形成し、接着性ドレッシングを得た。

#### 【0033】試験例1

実施例1および2の親水性を付与したポリウレタンエラストマー膜と親水性を付与していないポリウレタンエラストマー膜（実施例1および2に用いたものと同じもの）について水分透過試験を行なった（小原一則 他、基礎と臨床16（2）617～625（1982）参照）。

【0034】まず直径90mmの蓋付シャーレに生理食塩水50mlを入れ、70mm（タテ）×70mm（ヨコ）×20mm（タカサ）の大きさのスポンジを浸し、スポンジに生理食塩水を充分含ませる。このスポンジの上を75mm×75mmのサンプルで被覆し、さらにその上に50mm×50mmのガーゼ（白十字株式会社製）8枚（約4g）を重ねた。ついでシャーレの蓋と重し（合せて約10g）で圧迫し、温度26℃、湿度48%にて放置した。

【0035】測定は、ガーゼの重量を試験前および経時的に精秤した。結果を図1に示す。図1から明らかなように、未処理の熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜よ

りも親水化処理した熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜の方が水分透過速度が著しく促進された。一般に膜の透過度試験としては、JIS規格(JISZ-0208)の方法を使用しているが、傷の創面に直接創傷被覆材を適用することから水分透過試験の方が評価方法としてふさわしい。

#### 【0036】実施例3

実施例1と同様の方法で親水性化したポリウレタンエラストマー膜を調製し、この膜に銀を真空蒸着した。この真空蒸着は、まず親水性化したポリウレタンエラストマー膜を真空蒸着用のベルジャーに設置し、 $10^{-5}$  torrにまで減圧した後、シャッターを開いて2～50秒間銀を真空蒸着した。次いで、この銀を蒸着した親水性化ポリウレタンエラストマー膜の親水性ポリマー膜側に実施例1と同様の方法で厚さ20 $\mu$ mの接着剤層を形成し、抗菌性を付与した接着性ドレッシングを得た。

#### 【0037】試験例2

実施例3で得た親水性を付与し銀を蒸着させたポリウレタンエラストマー膜の抗菌性を測定した。銀を蒸着させたポリウレタンエラストマー膜から1cm<sup>2</sup>を取り、緑膿菌を塗布したミュエラー ヒントン アガー(Mueller Hinton Agar)の培地上に置き、温度37℃、湿度90%で、18時間放置し、緑膿菌の存在について阻止円法により評価を行なった。結果を表1に示す。

【0038】表1から明らかなように、本発明の創傷被覆材は、膜表面に金属を存在させたので、この金属による抗菌作用によって細菌の増殖が抑制される。

【0039】表1から銀を存在させていないポリウレタンエラストマー膜は抗菌性が全くなく、銀を0.05分しか存在させる処理をしていない熱可塑性ポリウレタンエラストマー膜ではAg/C比が0.01であり、抗菌性を示さなかった。

#### 【0040】

【表1】

サンプル No.	蒸着時間 (分)	Ag/C比	緑膿菌の 抗菌性
1	0.05	0.01	-
2	0.5	0.20	+
3	2.0	1.45	+
4	4.0	7.40	+
5	蒸着せず	----	-

- : 抗菌性なし

+ : 抗菌性あり

#### 【0041】実施例4

実施例1により調製した接着性ドレッシングの接着剤層に銀を真空蒸着する、この真空蒸着は、まず実施例1により調製した接着性ドレッシングを真空蒸着用のベルジャーに設置し、 $10^{-5}$  torrにまで減圧した後、シャッターを開いて2～50秒間銀を真空蒸着した。これにより抗菌性を付与した接着性ドレッシングを得た。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明の接着性ドレッシングは、親水性ポリマー膜を備えた熱可塑性エラストマー膜と接着剤層とからなり、必要によりこれに抗菌性を付与することにより、空気や水蒸気は透過するが、水分の侵入や細菌による感染は防ぐことができ、さらに患者が入浴したりシャワーを使用する等の際、交換する必要がなく傷口への感染を防止することができる。

【0043】また、熱可塑性ポリウレタンエラストマーを使用することにより関節等動きの激しいの部分へも適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の創傷被覆材に重ねたガーゼの水分含有量の経時変化を示す。図1において、横軸はガーゼの水分含有量の経時変化(分)、縦軸はガーゼの水分含有量(g)を表す。

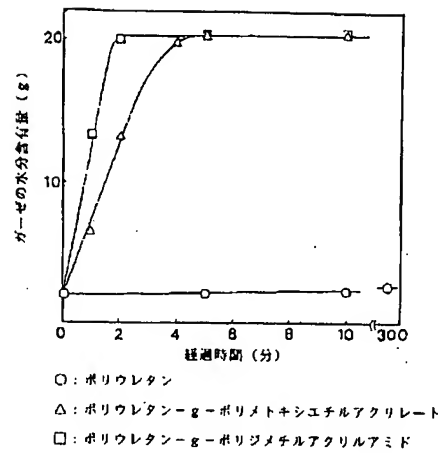
#### 【符号の説明】

○ : ポリウレタン、

△ : ポリウレタン-g-ポリメトキシエチルアクリレート、

□ : ポリウレタン-g-ポリジメチルアクリルアミド。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

A 6 1 L 2/16

15/44

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7108-4C